

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-340482
(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl. H01L 31/04

(21)Application number : 10-133216 (71)Applicant : INTERNATL SOLAR ELECTRIC

TECHNOL INC

(22)Date of filing : 15.05.1998 (72)Inventor : BRENT M BASOL
BIJAI K KAPOUL
ARBIND T HARANI
CRAIG R REIDHOLM
ROBERT A LOWE

(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM AND MANUFACTURE OF RELATIVE ELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound film applicable to manufactures of a solar cell and an electronic device and a method for generating it.

SOLUTION: A raw material contains group IB-IIIA alloy-containing particles having at least one group IB-IIIA alloy phase, so that the alloy is larger than about 50 mol.% of the group IV element of the material and larger than about 50 mol.% of the group IIIA element. Accordingly, the film contains a group IB-IIIA-VIA compound. A molar ratio of the group IB element to the group IIA element of the substance is larger than about 0.80 and smaller than about 1.0 or may be substantially larger than 1.0. In this case, this ratio of the compound film can be reduced to about 0.80 to less than about 1.0. The material can be mixed as an ink from particles of a powder form. The alloy phase may contain a dopant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-340482

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数34 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平10-133216

(22)出願日 平成10年(1998)5月15日

(71)出願人 598063502

インターナショナル ソーラー エレクト
リック テクノロジー, インコーポレイテ
ッド
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード, 8635

(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物半導体フィルムおよび関連電子装置の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 太陽電池および電子装置の製造にも応用可能な化合物フィルムおよびそれを生成する方法を提供する。

【解決手段】 原料物質は、少なくとも1つのIB-IIIA族の合金相を有するIB-IIIA族の合金含有粒子を含んでいて、IB-IIIA族の合金は、原料物質のIB族の元素の約50モルパーセントよりも大きく、かつIIIA族の元素の約50モルパーセントよりも大きく構成する。したがって、フィルムはIB-IIIA-VIA族の化合物を含んでいる。原料物質のIB族の元素対IIIA族の元素のモル比は、約0.80よりも大きく、かつ約1.0よりも小さいかあるいは1.0よりも実質的に大きくてよく、その場合、化合物フィルムのこの比率は、約0.80以上、かつ約1.0未満に減少することができる。原料物質は、粉末の形の粒子からのインクとして調合することができる。合金相はドーパントを含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化合物フィルムを生成する方法において、

(a) 少なくとも1つのIB-III族の合金相を有するIB-III族の合金含有粒子を含む原料物質を調製するステップであって、IB-III族の合金が、前記原料物質のIB族の元素の約50モルパーセントよりも大きく、かつIII族の元素の約50モルパーセントよりも大きく構成すること、

(b) 前駆物質フィルムの形のベース上に前記原料物質を付着するステップと、

(c) 適当な雰囲気で前記前駆物質フィルムを加熱し、IB-III-VIA族の化合物を含むフィルムを生成するステップとからなることを特徴とする化合物フィルムを生成する方法。

【請求項2】 前記原料物質のIB族の元素のモル数対III族の元素のモル数による比率が約0.80よりも大きく、かつ約1.0よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項3】 前記原料物質のIB族の元素のモル数対III族の元素のモル数による比率がほぼ1よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項4】 前記原料物質のIB族の元素のモル数対III族の元素のモル数による比率が約0.80よりも大きく、かつ約1.0よりも小さいことを特徴とする請求項3に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項5】 IB-III族の合金が、前記原料物質のIB族の元素の約60モルパーセントよりも大きく、かつIII族の元素の約60モルパーセントよりも大きく構成することを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項6】 IB-III族の合金が、前記原料物質のIB族の元素の約90モルパーセントよりも大きく、かつIII族の元素の約90モルパーセントよりも大きく構成することを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項7】 前記IB-III族の合金含有粒子が少なくとも1つのIB族あるいはIII族の元素相を有していることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項8】 前記原料物質が、IB族の元素相を有する粒子をさらに含んでいることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項9】 前記原料物質が、III族の元素相を有する粒子をさらに含んでいることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項10】 前記原料物質が、VIA族含有粒子をさらに含んでいることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項11】 原料物質を調製するステップが、前記IB-III族の合金含有粒子を含む粉末を生成することを含

むことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項12】 前記粉末が約20ミクロンよりも小さい粒子を実質的に有することを特徴とする請求項11に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項13】 前記粉末が約2ミクロンよりも小さい粒子を実質的に有することを特徴とする請求項11に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項14】 前記前駆物質フィルムが単一層を有していることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項15】 前記化合物フィルムが、約0.5ミクロンよりも大きく、かつ約20ミクロンよりも小さい厚さを有することを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項16】 前記化合物フィルムが、約1ミクロンよりも大きく、かつ約10ミクロンよりも小さい厚さを有することを特徴とする請求項15に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項17】 前記原料物質を調製するステップが、IB-III族の合金含有粒子を含む粉末を供給するステップと、

IB-III族の合金含有粒子を含むインクを生成するステップとからなることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項18】 前記IB-III族の合金含有粒子が、IB族からのCu、およびInあるいはGaから選択されたIIIA族の物質を含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項19】 前記IB-III族の合金含有粒子が、化学式 $I_n G_a (1-x)$ (ここで、xは0よりも大きく、かつ1よりも小さい) によって示されるInおよびGaの合金を含むIII族の物質を含むことを特徴とする請求項18に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項20】 前記IB-III族の合金含有粒子が、前記原料物質の至る所に分散されることを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項21】 前記合金相がドーパントを含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項22】 前記ドーパントが、Na、KおよびLiの族から選択された元素であることを特徴とする請求項21に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項23】 前記原料物質がドーパントを含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項24】 前記化合物フィルムがドーパントを含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項25】 電子装置を製造する方法において、

(a) 少なくとも 1 つの IB-III A 族の合金相を有する IB-III A 族の合金含有粒子を含む原料物質を調製するステップであって、IB-III A 族の合金が、前記原料物質の IB 族の元素の約 50 モルパーセントよりも大きく、かつ III A 族の元素の約 50 モルパーセントより大きく構成すること、

(b) 前駆物質フィルムの形のベース上に前記原料物質を付着するステップと、

(c) 適当な雰囲気で前記前駆物質フィルムを加熱し、IB-III A-VIA 族の化合物を含むフィルムを生成するステップとからなることを特徴とする電子装置を製造する方法。

【請求項 26】前記原料物質を調製するステップが、IB-III A 族の合金含有粒子を含む粉末を供給するステップと、

IB-III A 族の合金含有粒子を含むインクを生成するステップとからなることを特徴とする請求項 25 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 27】太陽電池を製造する方法において、

(a) 少なくとも 1 つの IB-III A 族の合金相を有する IB-III A 族の合金含有粒子を含む原料物質を処理するステップであって、IB-III A 族の合金が、前記原料物質の IB 族の元素の約 50 モルパーセントよりも大きく、かつ III A 族の元素の約 50 モルパーセントより大きく構成すること、

(b) 前駆物質フィルムの形のベース上に前記原料物質を付着するステップと、

(c) 適当な雰囲気で前記前駆物質フィルムを加熱し、IB-III A-VIA 族の化合物を含むフィルムを生成するステップとからなることを特徴とする太陽電池を製造する方法。

【請求項 28】原料物質を調製するステップが、IB-III A 族の合金含有粒子を含む粉末を供給するステップと、

IB-III A 族の合金含有粒子を含むインクを生成するステップとからなることを特徴とする請求項 27 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 29】化合物フィルムを生成する方法において、

(a) IB-III A 族の合金相から選択された少なくとも 1 つの IB-III A 族の合金相を有する合金含有粒子を含む原料物質を調製するステップであって、IIB-IVA 族の合金相および IB-VA 族の合金相、前記選択された族の合金が前記原料物質の前記選択された族の第 1 の元素の約 50 モルパーセントよりも大きく、かつ前記選択された族の第 2 の元素の約 50 モルパーセントより大きく構成すること、

(b) 前駆物質フィルムの形のベース上に前記原料物質を付着するステップと、

(c) 適当な雰囲気で前記前駆物質フィルムを加熱し、前記選択された IB-III A 族の合金相のための IB-III A-VIA 族の化合物、前記選択された IIB-IVA 族の合金相のため

の IIB-IVA-VA 族の化合物および前記選択された IB-VA 族の合金相のための IB-VA-VIA 族の化合物から選択された化合物を含むフィルムを生成するステップとからなることを特徴とする化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 30】前記選択された族の合金が、前記原料物質の前記選択された族の第 1 の元素の約 60 モルパーセントよりも大きく、かつ前記選択された族の第 2 の元素の約 60 モルパーセントよりも大きく構成することを特徴とする請求項 29 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 31】前記選択された族の合金が、前記原料物質の前記選択された族の第 1 の元素の約 90 モルパーセントよりも大きく、かつ前記選択された族の第 2 の元素の約 90 モルパーセントよりも大きく構成することを特徴とする請求項 29 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 32】前記合金相がドーパントを含むことを特徴とする請求項 29 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 33】前記原料物質がドーパントを含むことを特徴とする請求項 29 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【請求項 34】前記化合物フィルムがドーパントを含むことを特徴とする請求項 29 に記載の化合物フィルムを生成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー省の契約番号第 DE-FG03-96ER82191/A000 号により米国政府の支援で行われた。米国政府は本発明に関して一定の権利を有する。本発明は、3 元およびより高い次数の化合物半導体を含む構造体を製造する方法、このような構造体、およびこのような構造体を含む電子装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光電変換工学は太陽電池と呼ばれる能動電子装置の使用によって光あるいは太陽エネルギーを直接電気に変換することに関するものである。太陽電池は、一般的には、多結晶あるいは単結晶のシリコンのウエハ上に製造されている。しかしながら、シリコンに基づいた太陽電池を使用して発生される電気の費用は、一般的な電力システムグリッドから利用できる電気に比べて多少高い。光電池製品の製造コストは、標準 100mW/cm² 照度の下で発生されるワット当たりのドル単位でしばしば表わされる。一般的なシリコンに基づいた光電池製品および従来の発電方法に競合できる薄膜太陽電池技術を得るために、高いスループットおよび物質の高率利用を伴う対費用効果のよい方式を使用して、大面積の基板上に太陽電池グレード、アブソーバー物質の電子的能動層および太陽電池の他の要素を付着させることができ

きるフィルム成長技術を開発しなければならない。したがって、薄膜の多結晶化合物半導体アブソーバー層に基づいた安価の太陽電池を開発するために連続的な努力があった。

【0003】IB-III-A-VIA族の物質は、高効率の太陽電池のアブソーバー層として有望である。実際、比較的効率の高い薄膜装置は、真空蒸着技術によって成長したCu(In, Ga)Se₂アブソーバーフィルム上に既に製造された。実証された17%以上の変換効率によって、薄膜太陽電池の構造で使用されたとき、この物質がかなり効率的な能動装置を生じる性能をもつことが確認された。IB-III-A-VIA族の化合物フィルムの電気的特性および光学的特性は、その化学的組成、化学的欠陥および構造的欠陥によって決まるがこれは、順にフィルム成長技術およびパラメータに関連する。IB-III-A-VIA族の化合物半導体フィルムの成長のために使用されたいいろいろな付着技術がある。しかしながら、太陽電池のような能動電子装置の製造に必要である十分な光電子光学的特性および構造上特性を有する物質を得ることは重要である。

【0004】IB-III-A-VIA族のアブソーバーフィルムに基づいた太陽電池では、アブソーバーフィルムにおけるIII-A-VIA族の化合物および特にIB-VIA族の化合物のようなかなりの量の2相は、化合物の電子特性、したがって太陽電池の特性を一般的には低下させる。さらに、薄膜の太陽電池構造体において少なくとも約0.5 μmの直径に等しい円柱状の粒子を有するアブソーバー物質を有することは望ましいとみなされる。さらに、商業的な競争力のためには、この技術は、低コスト装置および工程を使用して、面積の単位が数平方フィートのような非常に大きな基板上に比較的均一である層を組成的に付着可能であるべきである。IB-III-A-VIA族の薄膜の重要な組成パラメータは、IB族の元素対III-A族の元素の分子比である。これは一般的にはI/III比と呼ばれている。一般的には、IB-III-A-VIA族の物質を使用するCu含有太陽電池のためのI/IIIのモル比の許容範囲は約0.80~1.0であるが、Naのようなドーパントを有する外因性ドーピングを必要とする場合には、この比は約0.6まで低くなり得る。I/III比が1.0を超えるならば、低い固有抵抗の銅セレン化物の相は、一般的には沈殿し、装置の性能を劣化させる。

【0005】太陽電池の製造のための比較的良質のIB-III-A-VIA族のフィルムをもたらした1つの技術は、加熱基板上へのIB族、III-A族およびVIA族の元素の共同付着である。ブロス(Bloss)他によってその評論雑誌の論文(“薄膜太陽電池”、光電変換工学の進歩、第3巻、第3~24ページ、1995年)で記載されているように、この技術のフィルム成長は高真空室内で行われ、IB族元素とIII-A族元素との蒸着比はフィルムの全I/III比を許容範囲内に保持するように注意深く制御される。しかしながら、主に大面積の基板上へは蒸着による一様な付着は困

難であり、真空装置は高いために、蒸着方法は大面積のフィルムを低コストに製造することに対しては容易に受容できない。IB族の元素およびCuのようなIII-A族の元素をSeのようなVIA族の蒸気の存在下で共同スパッタリングすることは、化合物フィルム成長の可能な方法としても調査された。しかしながら、この技術は、I/III比を制御するのには性能が不十分であるために最も起こりそうな歩留まり問題を欠点として持つ。

【0006】太陽電池のためのIB-III-A-VIA族の化合物薄膜を成長させる他の技術は、IB-III-A-VIA族の材料の少なくとも2つの要素が基板上に最初に付着され、それから互いに、および/または高温アニーリング処理で反応雰囲気で反応される2工程処理である。ビィジャイ・ケー・カプア(Vijay K. Kapur)他の1986年発行の米国特許第4,581,108号、ジェームス・エイチ・エルマー(James H. Ermer)他の1989年発行の米国特許第4,798,660号、およびビューレント・エム・バソール(Bulent M. Basol)他の1991年発行の米国特許第5,028,274号は、セレン化あるいはスルファイド化が後続する基板上へのIB族およびIII-A族の元素の電着方法、セレン化が後続する基板上へのCuおよびInの層の直流マグネトロンスパッタリング方法、およびセレン化あるいはスルファイド化が後続する薄いTe膜で予め被覆された基板へのIB族およびIII-A族の元素の付着方法をそれぞれ教示している。2工程処理において、大面積のマグネトロンスパッタリング技術は、前駆物質フィルムを作成するためにIB族およびIII-A族の元素を含む個別の層を付着させるために使用することができる。CuInSe₂成長の場合、例えば、Cu層およびIn層は、非加熱基板上にスパッタ付着し、それから、複合フィルムは、米国特許第4,798,660号および米国特許第5,028,274号に示されるように、高温でH₂SeガスあるいはSe蒸気でセレン化することができる。

【0007】フィルム成長技術は、最終フィルムにおいて、全I/III比が約0.80~1.0の許容範囲内にあるべきとする典型的な目的の場合、付着処理中、物質組成の厳密な制御を必要とする。光電池のモジュールの大量生産の場合、この比率は大面積基板にわたって一様であるべきである。2工程処理において、各層の均一性および厚さは制御されねばならない。I/III比が1.0よりも大きいならば、IB-III-A-VIA族の化合物層にCuセレン化物相の分離を生じる。Cuセレン化物相を含有する層は低い固有抵抗を有し、一般的には能動装置製造では使用されない。しかしながら、これらのCuをたくさん含んだフィルムは、申し分のない構造上の特性および大きな粒子サイズを有する。IB-III-A-VIA族の物質の構造上の特性とその組成との関係は、有益に、特に共同蒸着方式では、成長フィルムの構造上の特性を改善するためにフィルム成長処理中にI/III比を1.0以上に意図的に増加させ、それから付着処理が終了される時間までにI/III比を減少

させて許容範囲に戻すことによって使用することができる。このような方式で成長されたフィルムは、大きな粒子サイズおよび申し分のない電子特性をしばしば有する。したがって、IB-III-A-VIA族の化合物の付着および成長中、I/III比を変えることは、一般的には許容可能であるが、この場合最終フィルムの全比率は0.80~1.0の範囲内にあるようにする。物質中のI/III比の均一性および制御はIB-III-A-VIA族の化合物にとって重要であるので、付着処理前に物質のこの比率を固定する試みが行われ、それから、この固定された組成をこの物質を使用して形成された薄膜に転移する。このような方式によるCuInSe₂成長のための初期の試みは、蒸着源あるいはスパッタリングターゲットとして予め生成されたCuInSe₂化合物物質を使用する蒸着およびスパッタリングによるものであった。しかしながら、これらの努力は、繰り返して組成上の制御を行えない（これは真空環境でSeおよび/またはIn₂Seが損失することから生じる可能性のある）ために太陽電池グレード物質をもたらさない。スパッタリングの場合、ターゲット表面の特性を変えることによりある問題が生じる。比較的効率的な太陽電池は、CuInSe₂標的のレーザアブレーションによって得られた層上に最近実証された（エイチ・ディトリッヒ（H. Dittrich）他著の1993年に行われた第23回IEEEのPV専門家会議の議事録の第617ページ）が、しかしながら、このような方式は、大規模生産には実用的でない。

【0008】予め固定された組成を有する物質を使用してIB-III-A-VIA族の化合物フィルムを作成しようとする他の試みは、基板上へのスクリーン印刷層および化合物へのその変換を含んだ。ティ・アリタ他は、その1988年の刊行物（1988年の第20回のIEEEのPV専門家会議の議事録の第1650ページ）で下記のこと含んだスクリーン印刷技術を示した。すなわち、純粋のCu、InおよびSeの粉末を1:1:2の組成上の比率で混合することによって初期材料を形成し、これらの粉末をボールミルで粉碎し、スクリーン印刷できるペーストを生成し、このペーストを基板上にスクリーン印刷し、この前駆物質フィルムを焼結し、化合物層を生成する。この粉碎は、粒子サイズを減少させるために水あるいはエチレングリコールモノフェニルエーテルのような媒体中で行われ、ペーストの生成はプロピレングリコール結合剤を使用して行った。ペースト材料は、フィルムを形成するスクリーン印刷法によって高温ホウケイ酸ガラス基板上に付着された。付着後の処理工程は、基板上に化合物フィルムを形成するために700°Cでの窒素ガスの中でのフィルムのアニーリングからなった。得られる化合物の光電池の特性を評価するために、厚いペレットは、粉碎工程および焼結工程の結果として得られる材料から作られ、太陽電池はこのペレット上に製造された。これらの装置に関しては効率は約1%だけと報告された。さらに、研究者は、

CdS/CuInSe₂の薄膜接合が高周波スパッタリングにより焼結されたCuInSe₂フィルム上にCdSフィルムを付着することによっても製造されることを報告したが、研究者はペレットサンプルの光電池特性よりも良い光電池特性を得ることができなかつたと結論した。彼らの報告されたデータは、In粉末が粉碎処理中に酸化され、Cu、InおよびSeは粉碎処理中に互いに反応し、焼結処理後に得られたCuInSe₂物質は約1.0オーム・cmの固有抵抗を有したことを示した。この固有抵抗は、効率的な太陽電池を生じる典型的なCuInSe₂に対して値がわずか約0.01~1%であり、有害なCu-S相の存在を示す可能性がある。さらに、700°Cの焼結温度はソーダ石灰ガラス基板を使用する安価の太陽電池構造体に対して非常に高い。

【0009】スクリーン印刷方法によって付着されたCuInSe₂の薄い層は、ベルギーのゲント大学の研究グループによっても報告された。A. Vervaet他は、ティ・アリタ他の研究を参照するその1989年の刊行物（1989年の第9回のヨーロッパ共同体のPV太陽エネルギー会議の議事録の第480ページ）で、インジウム粉末は容易に酸化し、最終フィルムにIn(OH)₃あるいはIn₂O₃のような好ましくない相を生じることを示した。したがって、ゲント大学の研究グループの技術は、CuInSe₂インゴットを破碎することによって初期物質としてCuInSe₂粉末を形成するステップと、CuInSe₂粉末をボールミルで粉碎するステップと、余分のSe粉末および1、2-プロパンジオールのような他の化学薬品を添加して調合物にし、スクリーン印刷可能なペーストを調製するステップ、ホウケイ酸基板およびアルミナ基板上へ層をスクリーン印刷するステップ、化合物フィルムを形成するために層の高温焼結（500°C以上）を行うステップとを使用した。この方式の難点は、CuInSe₂フィルム形成のための適当な焼結剤あるいは融剤を得ることであった。研究された多数の作用剤の中で、セレン化銅が粒子成長に対して最良であるが、この相を含むフィルムは、1.0よりも大きいI/III比を有したので、能動装置製造のために使用することができなかつた。

【0010】もっと最近には、ゲント大学のグループは、融剤として比較的低い（約400°C）融点を有する化合物、Cu₂TiSe₂で実験した。M. Casteleyn他は、その1994年の刊行物（1994年の第12回のヨーロッパPVの太陽エネルギー会議の議事録604ページ）は、CuInSe₂の調合物でCu₂TiSe₂を使用し、許容範囲のI/III比でフィルムに関する粒子成長を実証した。しかしながら、得られる層上に製造された太陽電池は、なお機能がよく約1%だけの変換効率であった。この工程で使用された600°C以上の焼結温度は、安価なガラス基板に対しても高かった。初期物質としてCuInSe₂を使用することにより、この技術によって得られる最終フィルムの電子特性に有害な影響を及ぼさないであろう十分な

焼結剤がないために良好な結果をもたらさない。上記で参照されたスクリーン印刷技術で使用された焼結温度は、IB-III A-VIA族の化合物フィルムの付着に関しては安価の基板の使用に対しては非常に高い(>600°C)。大面積基板にわたるI/III比のマクロスケール均一性を制御することに関連する障害に加えて、IB-III A-VIA族の化合物薄膜のマイクロスケールの非均一性に係わる問題もある。ティ・ワダ他の1995年発行の米国特許第5,445,847号では、この研究者は、IB族の元素の層およびIII A族の元素の層を黄銅鉱タイプの化合物を得るためにカルコゲンの存在の下で熱で処理した。この研究者は、IB族の元素対得られた化合物のIII A族の元素の組成比の偏差を観察し、組成そのものは常に極微に一定とは限らないことを示した。この問題の対策として、研究者は、元素層の代わりに、高い溶解温度を有するIB-III A族の酸化物組成を使用した。研究者は、IB-III A族の酸化物組成がVIA族の元素あるいはVIA族の元素の還元化合物を含有する還元雰囲気の下で熱処理温度に基づいて溶解しなく、初期の組成がマイクロスケールで維持できると結論した。X線回折データはIB-III A-VIA族の相の構造を示した。しかしながら、明らかに、いかなるデータもこれらの相の電子的品質に関して公表されていなく、太陽電池のようないかなる能動装置も製造されなかった。

【0011】I/III比のマイクロスケール制御に関する他の方式は、ティ・ワダ他のヨーロッパ特許第9311657.7号(1994年の公告第0595115A1号)に示されている。そこで、黄銅鉱タイプの化合物は、Cu、InおよびIn化合物あるいは酸化物、硫化物およびセレン化物からなるグループから選択されるInおよびCuの両方を含む化合物を含有する薄膜をVIA族の元素を含有する雰囲気でアニーリングすることによって処理されている。約1.0よりも小さいCu/In比が太陽電池グレードCuInSe₂化合物フィルムに対して望ましいので、余分のVIA族の元素Inはアニーリング以前に存在しなければならない。これらの研究者によれば、Inは、その低い融点のために層の中に極微の非均一性を生じる。したがって、このアイディアは、Inをその高い融点の酸化物、硫化物あるいはセレン化物と取り換えることであった。これは、ちょうど2工程処理におけるように基板上に多層を付着し、所望の化合物を形成するためのその反応によって達成された。多層付着の例のいくつかには、酸化インジウム、硫化インジウムあるいはセレン化インジウムのスパッタリングあるいはレーザアブレーションが後続するCu層およびIn層の電子ビーム蒸着あるいはスパッタリングと、Inの酸化物、硫化物あるいはセレン化物のフィルムの付着が後続するCu₁₁In₉合金層の共同付着と、酸化インジウムおよびさらにまた酸化銅層、あるいはセレン化インジウムおよびセレン化銅層、あるいは硫化インジウムおよび硫化銅インジウム層の付着が後続するCu層およびIn層の付着とを含んでい

る。

【0012】IBおよびIII A族の元素を含有する付着材料の多層を使用する処理技術は、層の中に高い融点化合物を含むことによってマイクロスケールの組成上の均一性の問題を処理できるが、しかしながら、ちょうどより簡単な2工程処理におけるように、I/III比のマクロスケールの均一性についてのより重要な問題を処理することは期待されない。換言すると、IBおよびIII A族の元素を含有する多層が大面積基板上に付着される必要があるならば、IBおよびIII A族の元素を含有する各層の厚さおよび厚さ均一性には厳密な制御が必要である。その点に関して、例えば、Cu/In/In₂O₃あるいはCu/In/Cu₂In₂O₅スタックのための組成上の制御は、例えば、簡単な2工程処理のCu/Inスタックに対してよりもより複雑である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の上記の検討が明示するように、大面積基板上にIB-III A-VIA族の(および関連)化合物フィルムを良好な組成上の均一性で生じる技術に対する要求がある。太陽電池のような能動電子装置の製造に適するこのような化合物フィルムを製造する、優れた電子特性を有するこのような化合物フィルムに対する要求もある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、化合物フィルムを形成する方法は、原料物質を調製するステップと、原料物質をベース上に付着し、前駆物質フィルムを形成するステップと、適当な雰囲気で前駆物質フィルムを加熱し、フィルムを形成するステップとを含んでいる。原料物質は、少なくとも1つのIB-III A族の合金相を有するIB-III A族合金含有粒子を含み、この場合、IB-III A族の合金は、原料物質においてIB族の元素の約50モル百分率より大きくおよび原料物のIII A族の元素の約50モル百分率より大きい。したがって、フィルムはIB-III A-VIA族の化合物を含んでいる。原料物質におけるIB族の元素対III A族の元素の比率は、約0.80よりも大きく、約1.0よりも小さいかあるいは1.0よりも実質的には大きくてもよく、この場合も、化合物フィルムにおけるこの比率は約0.80よりも大きくおよび約1.0未満に減じることができる。原料物質は粉末の形の粒子からのインクとして調合することができる。合金相はドーパントを含んでよい。IB-IVA-VA族の化合物あるいはIB-VA-VIA族の化合物を含む化合物フィルムは、この方法における適当な置換を使用して置換されてもよい。この方法も太陽電池および他の電子装置の製造に適用可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の前述の特徴および付加的特徴および長所は、下記に続く詳細な説明および添付図面からさらに明らかになる。図面および記載された説明において、数字は、図面および記載された説明に対して

あらゆる部分で発明のいろいろな機能を示しており、同様な数字は同様な機能を示している。

【0016】従来のIB-IIIA-VIA族の化合物の太陽電池の典型的な一般的な構造体ならびに本発明により製造されたこの構造体は図1に示されている。この装置はガラス材料のようなサブ層(サブレイヤー)10を含んでいる基板上に製造されている。p型のアブソーバーフィルム12は、例えば、モリブデン(Mo)で作られている導電層11にわたって付着されている。この導電層は、太陽電池の背面抵抗性接点の役目を果たし、基板のサブレイヤーに対するコーティングである。サブレイヤー10およびそのコーティング11はともに基板とみなすことができる。n型の透明のウインドウ層13は、p型のアブソーバーフィルム12上に形成され、このフィルムを通って放射線が装置に入る。太陽電池は、もし必要ならば、ウインドウ層13にわたって金属グリッドフィンガーパターン14を付着することによって完成される。最も一般的に使用されるp型のアブソーバーフィルム12は、 $Cu_{1-x}In_{1-x}Ga_xSe_2(1-y)S_2y$ の一般的な化学式によって表すことができる組成を有するIB-IIIA-VIA族のアブソーバーフィルム12であり、ここで、 $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 1$ である。この族の化合物は、 $Cu(I_n, G_a)(S_e, S)_2$ の一般的な化学式によっても示される。

【0017】この文書に述べられた代表的な特定の化合物の構成元素は、CRCプレス社によって1991年～1992年に出版されたCRCの化学&物理ハンドブック(第72版)に、例えば、内部カバーテーブルに示されるようにケミカルアブストラクトサービス(CAS)によって規定された周期表の列の表記によりグループ化される。いろいろな方法によって付着された様々な材料は図1に示された装置の構成要素を提供するために使用することができる。例えば、基板のサブレイヤー10は、剛性があつてもよいしあるいは可撓性であつてもよく、導電性であつてもよいしあるいは絶縁性であつてもよい。サブレイヤー10の可能な材料は、ガラス、アルミナ、マイカあるいはポリイミド材料のような絶縁サブレイヤーのシートあるいは可撓性フォイルあるいはMo、タンゲステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)およびステンレス鋼のような導電性材料を含むが、これに限定されない。

【0018】導電性層あるいはコーティング11は、好ましい材料であるMo、W、Ta、Ti、金(Au)、および窒化物あるいはリン化物あるいはテルル化物のようなIB-IIIA-VIA族の半導体アブソーバーフィルム12に良好な抵抗性接点を提供する導電性材料で作られている。導電性層11は、実際、2つあるいはそれ以上の材料層からなってもよい。サブレイヤー10が半導体アブソーバーフィルム12に良好な抵抗性接点を提供する導電性材料であるならば、導電性層11は必要ない。

【0019】本発明の教示を使用して付着できるIB-IIIA-VIA族の半導体アブソーバーフィルム12の材料は、銅(Cu)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)およびその合金の三元あるいはより高い次数のセレン化物、硫化物、テルル化物からなるグループから選択される。アブソーバーフィルム12の層に対する好ましい材料は、 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2(1-y)S_2y$ であり、ここで、 $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 1$ である。この層は、その電子的特性を高めるために例えばカリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)のドーパントをさらに含んでもよい。ウインドウ層13は、例えばCd(Zn)SおよびZnSeのようなカドミウム(Cd)、亜鉛(Zn)および硫黄(S)あるいはセレン(Se)の化合物、あるいはZnO、酸化インジウムスズ、酸化スズのような透明導電性酸化物と同様な、太陽電池に一般に使用されている透明半導体材料の1つあるいはそれ以上の層を有する。いろいろな層は装置性能を最適化するために対にもすることができる。最適化されたウインドウ材料の可能な構造体は、Cd(Zn)S/TCO、ZnSe/TCO、In(Ga)-セレン化物/TCO、In(Ga)-硫化物/TCO、およびIn(Ga)-酸化物/TCOを含むが、これに限定されない、ここで、TCOは、ZnO、酸化インジウムスズ、および酸化スズのような透明導電性酸化物の1つあるいはそれ以上の層を示している。ウインドウ層13の材料は当該技術分野で周知のいろいろな技術によって付着することができる。従来理解されているように、“Cd(Zn)S”および“In(Ga)”のような表記法は、純粋のCdSから純粋ZnSになる全ての組成および純粋Inから純粋Gaになる全ての組成を意味する。フィンガーパターン14は、ウインドウ層13によって導入される直列抵抗を減らすために装置構造体上に付着することができる。狭い太陽電池を使用するモジュール構造体では、フィンガーパターン14の必要性は全然ない。反射防止コーティング(図示せず)はウインドウ層13にわたって付着もでき、完成した太陽電池の効率をさらに改善している。図1のIB-IIIA-VIA族のアブソーバーフィルム12の好ましい電気的タイプはp型であり、ウインドウ層13の好ましいタイプはn型である。しかしながら、n型のアブソーバーおよびp型のウインドウ層も使用されてもよい。図1の好ましい装置構造体は、一般に“基板タイプ構造体”と一般に呼ばれる。“上層タイプ”構造体は、ガラス材料で作られる基板のような透明シート基板上にウインドウ層を最初に付着し、それからIB-IIIA-VIA族の化合物のアブソーバーフィルムを付着し、最後に導電性層によって装置の背面抵抗性接点を形成することによって構成できる。この上層構造体では、太陽エネルギーあるいは光は、太陽エネルギーあるいは光に面する上層側から装置に入る。

【0020】図2は、IB-IIIA-VIA族の化合物フィルム2

7の付着のための処理21の一般的な工程を示しており、ここでI/III比がフィルム付着前に原料物質23で固定され、この固定された組成は前駆物質フィルム25に移送され、IB-III-A-VIA族の化合物フィルム27を形成するため使用される。出発物質20は付着前処理ステップ22に使用される初期物質であり、ステップ22では前駆物質フィルム25の形で選択された基板上に付着するのに適するように出発物質20を処理する。付着前処理ステップ22の生成物は、フィルム付着ステップ24によって前駆物質フィルム25の形の基板上に移送することができる原料物質である。前駆物質フィルム25の付着後処理ステップ26では最終のIB-III-A-VIA族の化合物フィルム27を形成する。図2に関して、本発明の出発物質20の好ましい形は粉末である。この粉末の組成は図3に概略的に示されている。図3では、出発物質20は、IB-III-A族の合金含有粒子31と、IB族の元素の粒子32と、III-A族の元素粒子33と、VIA族の元素粒子34とを含んでいる。IB-III-A族の合金含有粒子31は、IB-III-A族の合金相に加えて、Inおよび/またはGaのようなIII-A族の元素相を含んでもよい。粒子31に含んでもよいIB-III-A族の合金相は、Cu₄In、Cu₂In、Cu₁₁In₉、Cu₁₆In₉、Cu₁In₂、Cu₉In₄、Cu₇In₃、Cu₁In、Cu₇In₄、Cu₂Ga₂、Cu₉Ga₄およびそれらの合金を含むが、これに限定されない。粒子31の正確な相含有量は、調合の方法および目標としたI/III比によって決まる。例えば、溶解されたIB-III-A族の組成の急速な冷却に係わる技術によって得られる粒子31は、高温で存在するIB-III-A族の合金相を含有しそうである。このような粉末が低温で後でアニーリングされる場合、その含有量は変わつてより低い温度でより安定してもよい。さらにより一般的には、IB族および/またはIII-A族の元素粒子32および33は存在しなくてもよい。IB-III-A族の合金含有粒子31のI/III比は一定であり、事前に既知であり、かつ出発物質20の粉末の全体のI/III比は一定であり、既知であることが重要である。例えば、IB族の元素はCuであり、III-A族の元素がInであり、出発物質20がCu-In合金含有粉末、Cu粉末およびIn粉末の混合物であるならば、Cu₃₁/(Cu₃₁+Cu₃₂)>0.9およびIn₃₁/(In₃₁+In₃₃)>0.9であるのが好ましい、ここでCu₃₁は、Cu-In合金含有粒子31のCuの1モル当たりの含有量であり、Cu₃₂はCu粒子32の1モル当たりのCu含有量であり、In₃₁はCu-In合金含有粒子31のInの1モル当たりの含有量であり、In₃₃は粒子33のIn含有量である。

【0021】図3に関しては、好ましいIB族の元素はCuであり、好ましいIII-A族の元素はInおよびGaである。好ましいVIA族の元素は、Se、SおよびTeのグループから選択された少なくとも1つである。粒子31、32、33、34は形状が不規則であってもよいし、円形であってもよい。粉末は粉末冶金工学の分野の当業者に公知

のいろいろな方法によって得ることができる。これらの技術は、バルク材料の機械的粉碎、溶融物の霧化あるいはスピニング、湿式冶金技術、電界技術、析出方法および噴射熱分解を含むが、これに限定されない。ナノ粒子生成のために使用される最近開発された火花浸食方式および化学的技術は本発明に使用される粉末の調合にも応用可能である。

【0022】図4～図9は、本発明および図2による工程を図解的に示している。図4は、図3の他の粒子と混合されている粉末の形のVIA族の粒子34を図解的に示しており、図2の20に示されている図3の出発物質を形成するためにIB-III-A族の合金含有粒子31を含んでいる。図5は、所定の大きさよりも大きい粒子の図4の混合粉末からの除去を示している。この除去は、出発物質をスクリーン36を通過させることによって図解的に示されている。また、この除去は、図2の22に示されている付着前処理である。図6は、インクを形成する工程として液体と混合されるより小さい粒子だけを有する粉末を図解的に示している。これは、液体38をフラスコ40から粉末を含むビーカー40の中に注ぎ込むことによって図解的に示されている。これは図2の22に示されている付着前処理の一部である。図7は、インク生成のために粉碎を受けている粉末含有液体を図解的に示されている。これは、出発物質20におけるレベルを超えてさえも粒子サイズを減少させるために図2の22に示される付着前処理の一部でもある。単に大ざっぱな目的のために、それは、ビーカー40の中のインクの中に下げ、回転できる球状体部44を含むので、インクの中の粉末粒子を粉々に粉碎する粉碎構造体42によって得られるものとして示されている。実際、典型的なボールミル手順は、粉碎セラミックボールで充満されたセラミックミルジャーを使用する。ジャーが回転されるかあるいは振動される場合、ボールは、振動し、液体媒体中の粉末を粉碎し、小さい粒子を有するインクを形成する。図8は、大きな基板46上に付着されている粉碎インクを図解的に示している。これは、もちろん、基板上に図2の24に示されているフィルム付着を示し、図2の25に示されている前駆物質フィルムを生じる。図9は、基板上にIB-III-A-VIA族の化合物フィルムを生成するために熱を加えることを伴うVIA族の元素を含有する(蒸気の形)霧囲気にさらされている基板上に前駆物質フィルムがある基板を図解的に示していて、このような化合物フィルムは図2の27に示されている。

【0023】図2および図7に戻って参考するに、記載されているような付着前処理工程22は粉碎に係わる。粉碎は、水、アルコールおよび他の有機液体のような液体媒体の中で行うことができるかあるいは乾燥で行うことができる。粉碎は室温あるいは低温で行うことができる。粉碎工程の目的は原料物質の中の粒子のサイズを減少させることにある。これは、成長されるフィルムのマ

クロスケール均一性にとって重要である。粒子のサイズは、一般的には、成長されるフィルムの厚さよりも小さく、最も一般的には、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいかあるいはそれに等しいべきである。このことは、グループの中の粒子のほぼ全てが所定のサイズよりも小さいかあるいはそれに等しいことを確実にするために使用される、従来の光散乱分析のような標準技術によって決定することができる。このような技術が、粒子の1%未満がこのサイズを超えることを示すことは好ましいが5%未満は受容できることも示している。このサイズは、一般的には粒子の表面上の2つの点間に引くことができる最も長い直線とみなすことができる。付着前処理工程22の結果として得られる原料物質23は、ペースト、インク、溶液、分散物あるいは乾燥粉末の形であってもよい。

【0024】出発物質粉末20あるいはこのような粉末の粒子サイズが、例えば、ふるいにかけた後、サイズ要件を満たすならば、粉碎処理は必要とされなくもよい。例えば、火花浸食のようないくつかの技術では、IB-III族の合金を含有する細かい粉末は、水のような誘電性液体、あるいは極低温のアルコールあるいは炭化水素液体中で生成されてもよい。出発物質20のいろいろな成分を別々に粉碎し、それから粉碎された成分を混合し、出発物質を生成することも可能である。例えば、IB-III族の合金含有粒子31およびVIA族の元素粒子34だけを有する出発物質の場合、2つの粒子の種類の各々の粉末は別々に調合され、粉碎されてもよい。2つの粉末は粉碎後に、2つの粉末は出発物質を生成するために混合されてもよい。

【0025】原料物質23は、電気ドーパントをさらに含んでもよい。これらのドーパントは、出発物質から生じてもよいし、例えば、図3の混合物と同様な混合物の1つあるいはそれ以上の別々の種類の粒子成分として存在してもよいし、IB-III族の合金の成分として含んで他の粒子成分の別の成分として混合されてもよい。したがって、もちろん、1つの方法として、このドーパントは、付加的元素粉末あるいはドーパント化合物を含む付加的粉末の形で含めることができる、あるいは液体の中にさえ含めることができる。この例に示されるように、このようなドーパントはこの処理の他の点でIB-III族-VIA族の化合物フィルムにも含めることができる。IA族および／またはVA族の元素は一般的にはこのようなドーパントとして役立つことができる。

【0026】図2を参照するに、前駆物質フィルム25は、基板上に原料物質23を付着することによって得られるが、この基板はフィルム付着工程24によってフィルムの形で、サブレイヤーおよびコーティング層からなる2層基板であってもよい。いろいろな技術が、フィルム付着工程24のために使用することができる。ペーストの形である原料物質23のために、スクリーン印刷技術が使用することができる。原料物質23がインクあるいは塗料の

形であるならば、当業者に公知である多数の湿式付着技術は、噴射、ブラシ、ローラあるいはパッドによる塗装、グラビア印刷、スタンプ印刷、ナイフコーティング、カップコーティングおよびカーテンコーティングと同様に使用することができる。原料物質23が乾燥粉末の形であるならば、静電噴射を含む噴射の乾燥粉末コーティングを使用して基板上に被覆できる。静電付着方法の場合、乾燥粉末粒子は、これに電気的に荷電することができるよう誘電層で最初に被覆されねばならないこともある。前駆物質フィルム25は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいあるいはこれに等しく、かつ $20\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さくあるいはこれに等しい厚さを有するべきであり、好ましい厚さ範囲は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいあるいはこれに等しく、かつ $10\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さくあるいはこれに等しい。

【0027】示されるように、別個のIB族の32の粒子およびIII族の33の粒子があると仮定すると、例えば、原料物質23のIB族の元素の少なくとも50モル%およびIII族の元素の少なくとも50モル%が、原料物質23の至る所に分布されている小さい（例えば、 $2\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さくあるいはこれに等しい）IB-III族の合金含有粒子の中の1つあるいはそれ以上のIB-III族の合金に含まれていることはさらに好ましいことである。これは、前駆物質フィルム25あるいは化合物フィルム27の基板のサイズあるいは厚さの均一性にかかわりなく最終化合物フィルム27の1/III比の分布の制御および均一性を容易にする。通常、各々の場合に少なくとも60%、各々の場合に少なくとも90%、あるいは100%のようなさらに高いモル百分率は、純粋にこの比率を制御する観点およびその分布の均一性から有利である。もちろん、これは、別個のIB族の粒子およびIII族の粒子が完全に存在しないことを含んでもよい。

【0028】さらに図2を参照するに、その付着後に、前駆物質フィルム25は、IB-III族-VIA族の化合物フィルム27を生成するために付着後処理工程26を受けている。付着後処理工程26は、大気圧での燃焼加熱炉アニーリング、真空アニーリング、急速熱アニーリングあるいはレーザアニーリングの形であってもよい熱処理を含む。アニーリング工程中の雰囲気は、真空、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)あるいは窒素(N)（例えば、N₂のような）のような不活性であってもよく、水素(H)（例えば、H₂のような）のような還元ガスを含んでもよく、Se、SおよびTeのようなVIA族の元素を含んでもよい。付着後処理工程26のアニーリング雰囲気の正確な特性は、原料物質23の特性によって決まる。例えば、原料物質23が適当な量のVIA族の元素を含むならば、使用されるアニーリング雰囲気は不活性であってもよいあるいは還元であってもよい。一方、原料物質23が、任意のVIA族の元素を含まないかあるいは適当な量を含まないならば、アニーリング雰囲気は、良質のIB-III族-VIA族の化合物フィルム27を生成することができる所望のVIA

族の元素を含むべきである。セレン化物成長の場合、アニーリング雰囲気は、 H_2Se 、 $(CH_3)_2Se$ 、 $(CH_5)_2Se$ あるいはSe蒸気を含んでもよい。硫化物成長の場合、 H_2S 、 CS_2 あるいはS蒸気を使用してもよい。硫化ーセレン化物層の場合、アニーリング雰囲気において化学種を含有するSおよびSeの混合物が使用されてもよいあるいはSeのようなVIA族の元素の一方の種類は前駆物質フィルム25に含められてもよく、Sのような他方の種類は、付着後の処理工程26中、アニーリング雰囲気から供給されてもよい。アニーリングの温度は、350°C～700°Cの範囲にあってもよく、400°C～600°Cの範囲が一般的には好ましい。アニーリングの持続期間は、アニーリングの温度によって決まり、この持続期間は、約5分から約3時間まで変えてよく、燃焼加熱炉アニーリングが使用される場合、約15分～約1時間が一般的には好ましい。

【0029】本発明の1つの実施例では、原料物質23のI/IIIモル比は、0.80よりも大きいあるいはそれに等しく、かつ1.0よりも小さいあるいはそれに等しく、この比率は実質的に均一の方法で前駆物質フィルム25に伝達される。図2を参照すると、この場合、IB-III-A-VIA族の化合物フィルム27のI/IIIモル比は原料物質23のI/IIIモル比に非常に近い。それとは別に、1.0よりも高く、約1.2までのI/III比を有する原料物質23は、例えば、 $Cu_{11}In_9$ を使用して調合することができ、同じ比率を有する前駆物質フィルム25を付着することができる。付着処理工程26中、付加的III-A族の物質は化合物フィルム27に添加することができ、その全部のI/III比を1.0よりも小さいあるいはそれに等しい所望の範囲にもたらす（と同時に0.80よりも大きいあるいはそれに等しい所望の範囲にもたらす）。前駆物質フィルム25の層がIB-III-A-VIA族の化合物フィルム27の生成に必要な少なくとも約80%のIB族の元素および少なくとも約80%のIII-A族の元素を含むならば、このような方式は実用的である。特に、前駆物質フィルム25上への付加的なIII-A族の元素の非常に均一な送出が必要とされる。

【0030】

【実施例】実例1

本発明の第1の実例は、溶融霧化技術で得られたCu-I_n合金の出発物質20の粉末を使用した。出発物質20は、900°C以上の水素カーテンの下で、純銅の33.25重量百分率および純インジウムの66.75重量百分率を混合し、溶融することによって得られた。この溶融物のCu/I_n比は0.9のモル比に対応した。溶融合金は、アルゴンガスを使用するガス霧吹きの中で粉末の形に変換した。急冷された粉末はさらに冷却するために反応器の底面の蒸留水の中に落下された。粉末出発物質20は、-62.5メッシュスクリーンを使用してふるいにかけられた。従来の光散乱評価による粒子のサイズ分析は、ふるいにかけられた後、粉末が実質的に1.3μm～20μmの範囲

に及ぶサイズを有する粒子からなり、その結果20μm以上は0.3%よりも小さいことを示した。X線回折分析は、 Cu_2In 、 $Cu_{16}In_9$ 、およびおそらく $Cu_{11}In_9$ であるようなCu-I_n合金相の存在を示した。合金相に加えて、この出発物質20に別個の相があった。本実例の出発物質20は、IB族の元素粒子32を全然有していない、III-A族の元素粒子33を全然有していない、VIA族の元素の粒子34を全然有していない。出発物質20は、IB-III-A族の合金に加えて、I_nの元素から成る相を含んだIB-III-A族の合金含有粒子31を含んだだけであった。選択されたCu/I_n比が0.9であった。特に、初期の重量百分率に基づいたこのモル比は、通常、インクの中にある粉末の中で達成されると仮定することができる。同様な仮定は、一般的には、例えばこの比率が約0.8よりも大きく、かつ約1.0よりも小さい場合に適用し、これらの例では適用される。原料物質23は、下記の付着前処理を使用して作られた。ふるいにかけられた9.76グラムの粉末は22.62グラムの水と混合された。混合物に、0.14グラムの潤滑剤（ニュージャージー州のダニエルプロダクツで製造されたW-22）および0.39グラムの分散剤（ペンシルバニア州のローム&ハスによって製造されたD-3019）が添加された。混合物は、42時間ボールミルの中で粉碎された。得られる原料物質23は水っぽいインクの形であった。

【0031】試験目的のために、このインクの前駆物質フィルム（したがって存在するVIA族が全然ない）は、従来の一枚の既製のソーダ石灰ガラスのカップコーティング技術で被覆される。このようなガラスは、一般的には、（重量で）約15～17%の酸化ナトリウムを含んでいる。使用されたカップは6ミル（150μm）の深さを有する開口を有し、60°Cでホットプレートで乾燥後に得られる層は約20μmの厚さであった。図10に示されたX線回折分析は、アステリスクでマークを付けたCu-I_n相およびドットでマークを付けた $Cu_{11}In_9$ の存在を示すX線回折スペクトルを表している。インクで行われた従来の光学散乱評価による粒子サイズ分析は、最大粒子サイズ（両端の最大寸法）が約2.0μmであり、平均粒子サイズが約0.5μmであることを示した。上記の結果は、I_nのような柔らかい物質の存在の場合さえ有効な粒子粉碎を実証した。本実例で実証されたような記載された方式は調合物のIII-A族の元素（I_n）の多くをIB族の元素（Cu）にCu-I_n合金の形で化学的に結合する。任意の余分のI_nは、小さい粒子の至る所に極微に分散される。 Cu_2In 相および極微に分布されたI_n相を含む粒子は、本実例で実証されたように効率的に粉碎することができる。これは、おそらくCu-I_n合金がI_nよりも非常にもろいという事実によるものである。X線回折データも、粉碎工程中、極微に分布されたI_nがCu-I_n相とさらに反応し、 $Cu_{11}In_9$ であるように決定されたI_nをたくさん含んだ合金相を生成

することを示している。粉碎が水中で行われた事実にもかかわらず、粉碎粉末の中にはっきりした量の In_2O_3 は全く観察されなかった。これは、本発明の In の大部分が $Cu - In$ 合金中で化学的に結合されるという事実によるこの可能性があり、合金の中の In の酸化は純 In 元素の酸化と同じくらいに好ましいことではない。

【0032】一旦前述の前駆物質フィルムの中の化学種が図10のX線回折結果によって識別されると、より薄いフィルムは、前述の同じインクを使用して(10および11におよび図3に示されるように)ガラス基板およびMoコーティング層で作られている2層基板上のカップコーティング方法により被覆された。この方法も、サブレイヤーとして従来の既製のソーダ石灰ガラスを1枚使用する。結果として、前駆物質フィルム25は、約4 μm の厚さであり、セレン化反応器内に入れられ、5%の H_2Se および95% N_2 ガス混合物の中で15分間約450°Cでアニーリングされた。冷却した後、この方法で得られた化合物フィルムは反応器の中から取り出され、X線回折分析が行われた。得られた回折データは図11に示されている。図11の全てのピークは、Moと示されている基板のMoコーティングに関連している2つを除いて、ニセレン化銅インジウム $CuInSe_2$ と関連している。これは、IB-IIIA-VIA族の化合物を生じる本発明の能力を実証した。さらに、Naを有するソーダ石灰ガラスで作られている基板は、 $CuInSe_2$ にとって自然に提供されたドーパントの役目を果たすNaを生じ、結果として、ドーピングが望まれると仮定しても、付加的ドーピングは全然必要ない。ドーピングの考え方としては不純物を添加された物質中にドーパントがわずかなパーセントだけ存在することを仮定するが、一般的には添加された各ドーパントは、原子が物質あるいは調合物の中で置換することができる原子の約1モル%よりも小さい。実際、1モル%の分数部分だけ(一般的には、この1%の約1%よりも小さい)が物質のドーパントとして通常は電子的にアクティブになる。したがって、例えば、ドーパントが、IB/IIIA合金相の一部として、出発物質あるいは原料物質に存在するならば、この相は、わずかなパーセントの組成でドーパントを有するドープされたIB-IIIA合金相とみなされる。

【0033】実例2

他の例では、第1の実例の出発物質20の粉末は、9.78グラムのふるいをかけられた粉末と、22.4グラムの水、0.14グラムのW-22、0.39グラムのD-3019および0.1グラムのSe粉末との混合物で使用された。混合物は42時間ボーリミルで粉碎した。得られる原料物質23は水っぽいインクの形であった。この方法によって得られた前駆物質フィルム25は、インク原料物質23を使用して2層ガラス/Mo基板と同じ形の第1の実例におけるのと同じカップコーティング技術によって付着された。得られる前駆物質フィルム25は約4 μm の厚さであった。得られ

る前駆物質フィルム25はセレン化反応器の中に入れられ、15分間、5%の H_2Se および95%の N_2 のガス混合物の中で約450°Cにアニーリングされた。得られる層のX線回折データによって化合物フィルム27を $CuInSe_2$ と識別された。この実例は、Se量を3.04グラムに増加させ、水を22グラムに減少させ、出発物質粉末を6.61グラムに減少させることによって繰り返された。 $CuInSe_2$ の生成はX線回折データによって確認された。しかしながら、このフィルムは、0.1グラムのSeだけで調製されたフィルムと比較するとより多孔質であった。

【0034】実例3

第3の実例では、第1の実例の溶融霧化技術(ふるいをかける工程が続き)は、50.78重量パーセントの In 、36重量パーセントのCuおよび13.22重量パーセントのGaの異なる組成を有する他の出発物質20の粉末を得るために使用された。この組成は、 $Cu/(In+Ga)=0.9$ および $Ga/(Ga+In)=0.3$ のモル比に一致する。ここで、IB族の元素はCuであり、IIIA族は、 $0 < x < 1$ の場合、化学式 $In_xGa(1-x)$ によって示すことができる In とGaの合金あるいは混合物であった。本実例では、11.03グラムの生じた出発物質20の粉末は、0.16グラムのW-22、0.44グラムのD-3019および0.11グラムのSe粉末とともに25.03グラムの水との混合物の中でボーリミルで42時間粉碎された。粉碎工程の結果として得られたインク原料物質23は、塊にされた粒子を有しており、これは乳鉢および乳棒によって押しつぶされた。このインクは、(第1の実例におけるようにNaを含有する同じ既製のソーダ石灰ガラス材料を使用する)ソーダ石灰ガラス上にブラシを使って塗られた。実例1のセレン化工程は得られる層上で行われた。X線回折データは、 $CuInSe_2$ 相および $CuIn_0.7Ga_0.3Se_2$ 相に関連したピークを示した。

【0035】実例4

さらに他の実例では、第1の実例によりガラス/Mo基板上に形成された1つの $CuInSe_2$ フィルムは、当該技術分野で公知であった標準手順を使用して $CuInSe_2/CdZnS$ の太陽電池装置の製造のために使用された。 $CdZnS$ の薄い層は一般に使用されている化学浴付着技術によって $CuInSe_2$ 上に付着された。付着浴は、5mLの0.5モル酢酸亜鉛、10mLの1.0モルの酢酸カドミウム、7mLのトリエタノールアミン、4.5mLの水酸化アンモニウムおよび55mLの蒸留水からなる。溶液は55°Cに加熱され、サンプルは溶液の入っているビーカーに入れられた。12mLの1.0モルのチオ尿素がビーカーの中に添加され、10分続く $CdZnS$ 付着を開始した。 $CuInSe_2$ フィルムが浴の中に浸されるので、この付着によって $CuInSe_2$ フィルムの背面に付着された $CdZnS$ の余分の層を生じたが、これはHClに浸された綿棒を使用して取り除かれた。 $CdZnS$

n S 付着には、亜鉛発生源としてジエチル亜鉛および酸素発生源として水蒸気を使用して一般に使用されている金属有機化学気相成長(MOCVD)技術による透明ZnO層の付着が続く。ZnO層のシート抵抗は正方形当たり約10オームであった。0.09 cm²の太陽電池は分離され、特性を決定された。図12は、この方法によって作られた典型的な装置の電流対電位(I-V)特性を示しており約7%の変換効率を有する。この結果は、この方法が能動電子装置の製造に適している電子特性を有する物質を生じる能力を有していることを実証している。

【0036】実例5

さらに他の実例では、溶融霧化技術は、0.87のCu/I nモル比を有する他の出発物質20の粉末を得るために使用され、この粉末は実例1におけるようにふるいにかけられた。同じCu/I n比を有するインク原料物質23は、第1の実例で示されているように、このふるいにかけられた粉末を使用して粉碎後に得られた。この原料物質23は、同じカップコーティング技術を使用して、(第1の実例におけるようにNaを含有する同じ既製のソーダ石灰ガラス材料を使用する)Mo被覆ガラス基板上に被覆された。実例1で示されているように、セレン化工程が行われ、太陽装置は実例4で前述されているように製造された。図13は、得られた典型的な太陽電池のI-V特性を示しており、9.42%の変換効率を有する。

【0037】実例6

Na含有ガラスからの拡散によるよりもむしろ外部から化合物フィルムのドーピングを実証するために、下記の実験が行われた。実例5のインクはガラス/Mo基板上に被覆された。今度選択されたガラスは、Naを全然含まないコーニング7059ガラスであった。Naを含まないガラス基板を選択することによって、観察することができる任意のドーピング効果はNaがガラスからMo接触層を通って化合物層の中に拡散することにはならないことが保証された。さらに、実例5のインクの6mlの部分は、小さいチューブの中に入れられ、42mgの酢酸ナトリウムがこのインクの中で溶解された。不純物を添加されたインクは、そのとき、コーニング7059ガラスを使用するガラス/Mo基板上に被覆された。不純物を添加された前駆物質層および不純物を添加されていない前駆物質層は実例1におけるようにセレン化された。装置は実例4におけるように両方のフィルム上に製造された。この結果は図14に示された2つのI-V曲線に示されている。不純物を添加されていない化合物フィルムで製造された曲線“A”装置は、0.5%よりも小さい変換効率で機能が非常によくない。これはCuInSe₂層の非常に高い固有抵抗によるものである。不純物を添加された化合物フィルムで製造された曲線“B”装置は4.5%の著しく改良された効率を有しており、外因性Naドーピングの効率を実証している。硫酸ナトリウムおよび硫化ナトリウムのような他のNaドーパント源を使用し

て同様な実用的な結果を利用する。

【0038】なんといつても記載された基本的方法は、実用的であると予想され、0.5よりも大きいあるいはそれに等しく、かつ1.0よりも小さくあるいはそれに等しい化合物フィルムにおけるIB族の元素対IIB族の元素のモルパーセント比を有する著しく実用的な結果をもたらす。この比が増加すると、この結果はそれに応じて改良するはずであり、0.80よりも大きいあるいはそれに等しく、かつ1.0よりも小さいあるいはそれに等しいのが一般的にはより望ましい。ある程度までのドーピングの使用では下端比率を補償できる。したがって、ドーピングを有する、例えば0.6のI/IIB比は、ドーピングなしの著しく高い比率に匹敵できる結果をもたらすように予想される。さらに、既に示されているように、1.0よりも大きいが、例えば、アニーリング工程の終了まで1.0未満に減少される開始あるいは中間比を実現でき、その結果、1.2までの開始比は、実用的であると予想され、著しく実用的な結果をもたらす。記載された方法は、例えば、大規模の発電用太陽電池から医療用センサのような小形装置用部品まで応用分野の範囲を有する。少なくとも1平方フィートおよび好ましくは4~8平方フィートの大きな装置を製造することは、約10%および少なくとも7%のような高い歩留まり効率の結果に基づいている。結局、大きなモジュールの15%の効率は驚くほどではない。

【0039】簡単にするために、説明は、CuInSe₂に基づく構造体およびIB-III-A-VIA族の種類の化合物フィルムに主に焦点を合わせている。しかしながら、IIB-IVA-VA族の種類およびIB-VA-VIA族の種類の化合物フィルムが取り換えられてもよいことを理解すべきである。これらの族からの好ましい元素は、IB族からのCu、IIIA族からのGaおよびIn、VIA族からのS、SeおよびTe、IIB族からのZnおよびCd、IVA族からのシリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)およびスズ(Sn)およびVA族からのP、ヒ素(As)、およびSbである。IB-III-A-VIA族の物質に好ましいドーパントは、Li、NaおよびKのようなIA族からのもの、P、As、SbおよびBiのようなVA族からのものであり、ドーパントは、このようなドーパントとして置換する物質の約1モル%よりも小さいあるいはそれに等しいべきである。

【0040】もちろん、方法や装置について多数の変更および修正が、下記の請求の範囲およびその等価物によって規定されているように、本発明の精神あるいは範囲を逸脱しないで特定の状況および用途に応じて行うことができることは容易に明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により作られた太陽電池の断面図である。

【図2】本発明によるIB-III-A-VIA族の化合物薄膜を成長させるために使用された方法のステップを示すフロ

一チャートである。

【図3】本発明による出発物質の組成を示す概略図である。

【図4】IB-III族の合金含有粒子を含む粉末と混合される粉末の形のVIA族の粒子を図解的に示している。

【図5】図4の混合粉末からの所定のサイズよりも大きい粒子の除去を図解的に示している。

【図6】インクを形成する工程として液体で混合されているより小さい粒子だけを有する粉末を図解的に示している。

【図7】インクを形成するために粉碎を受ける液体含有粉末を図解的に示している。

【図8】大面積基板上に付着されている粉碎インクを図解的に示している。

【図9】VIA族の元素を含有する霧囲気にさらされて、

加熱されて基板上にIB-III族の化合物フィルムを形成する付着インクを有する基板を図解的に示している。

【図10】本発明により作成された前駆物質フィルムから得られたX線回折データを示している。

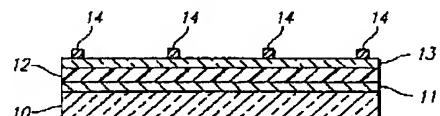
【図11】本発明により作成されたCuInSe₂フィルムから得られたX線回折データを示している。

【図12】本発明により成長されたCuInSe₂上に製造された太陽電池の照明されたI-V特性を示している。

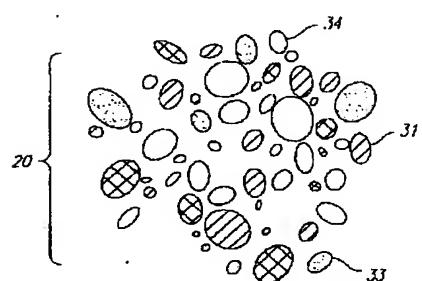
【図13】本発明の他の実施例により製造された太陽電池のI-V特性を示している。

【図14】本発明のさらに他の実施例により製造された太陽電池のI-V特性を示している。

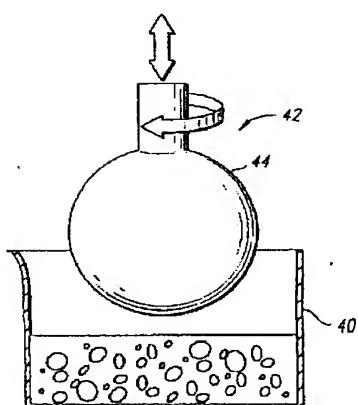
【図1】



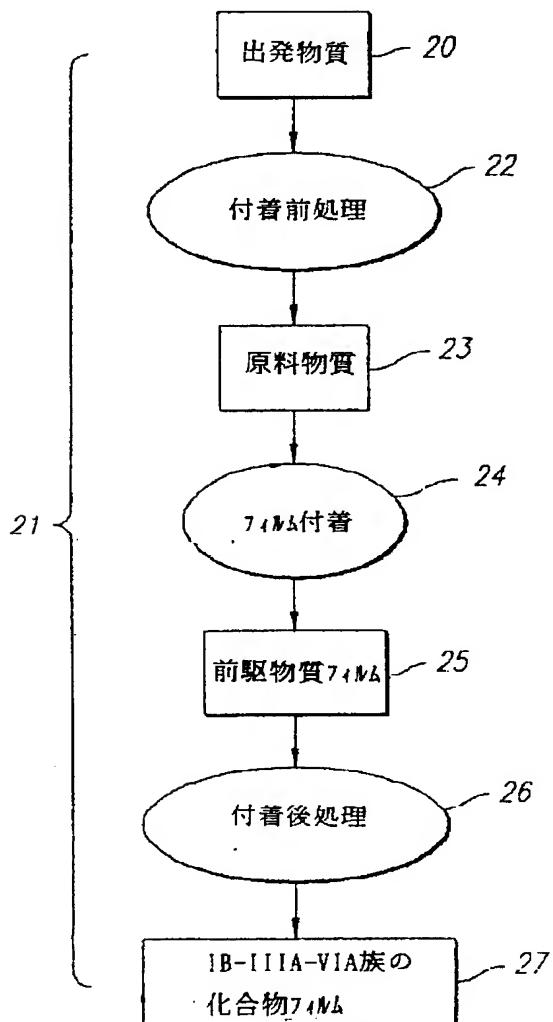
【図3】



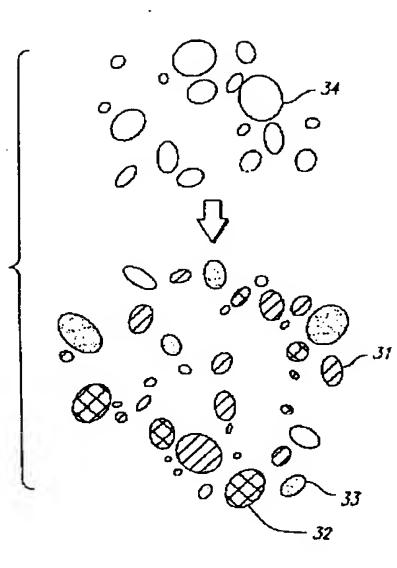
【図7】



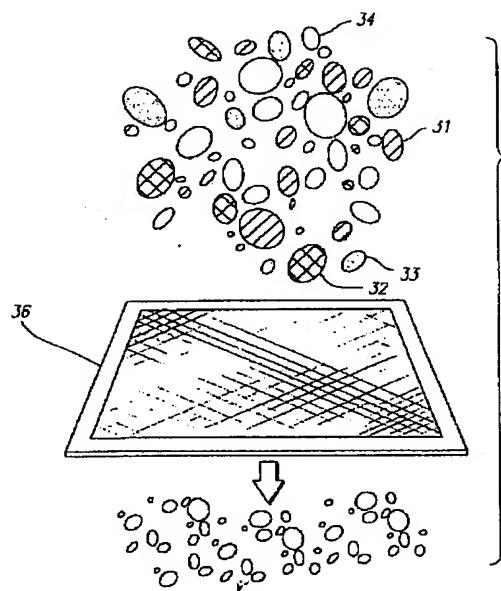
【図2】



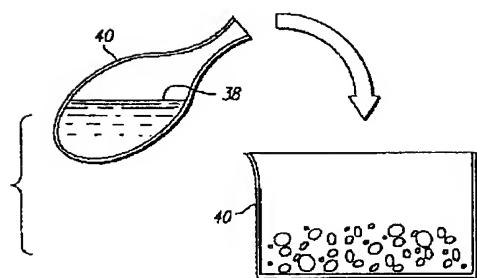
【図4】



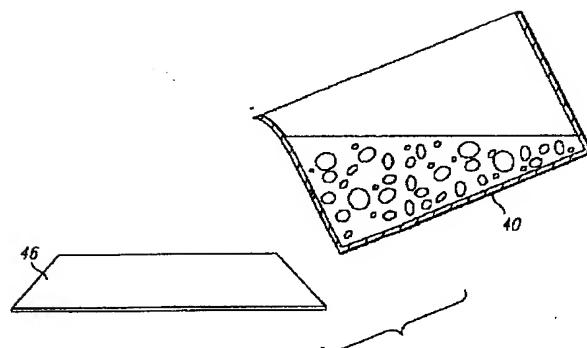
【図5】



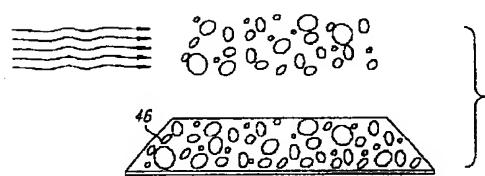
【図6】



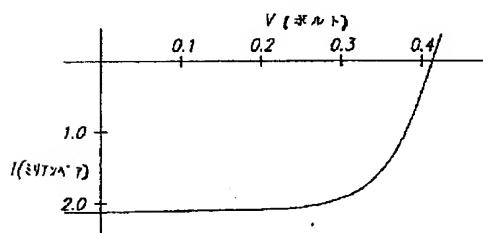
【図8】



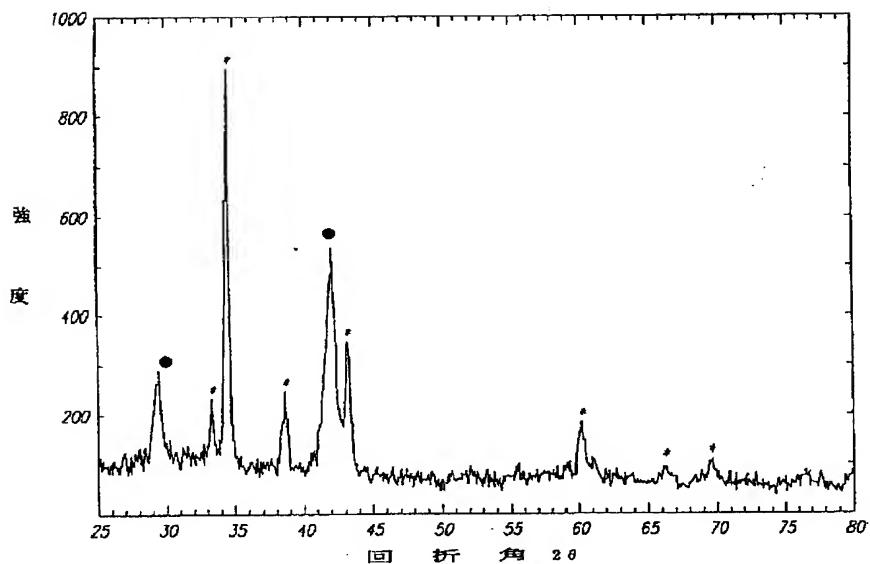
【図9】



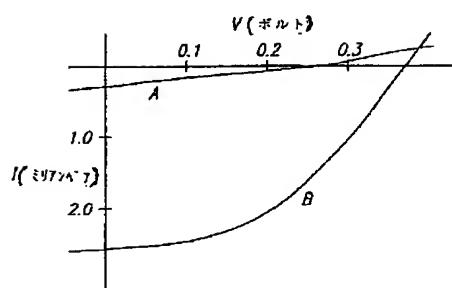
【図12】



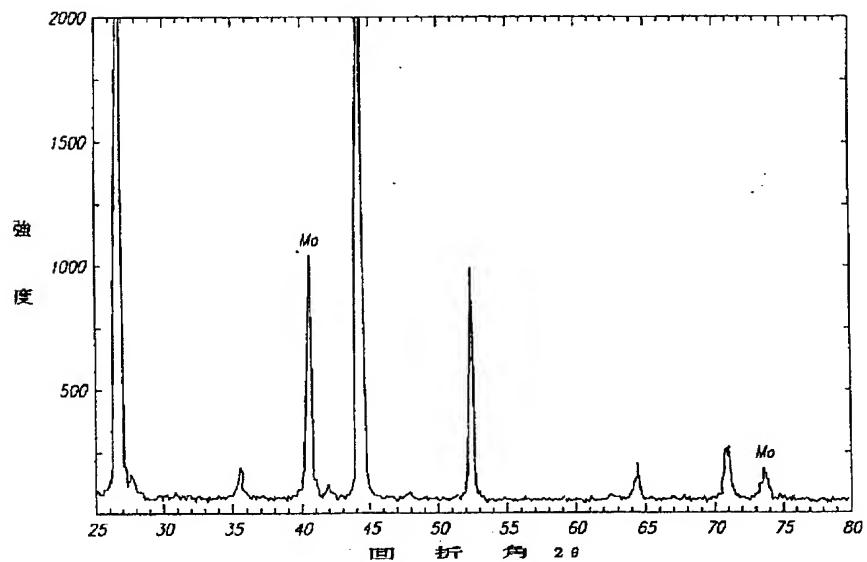
【図 10】



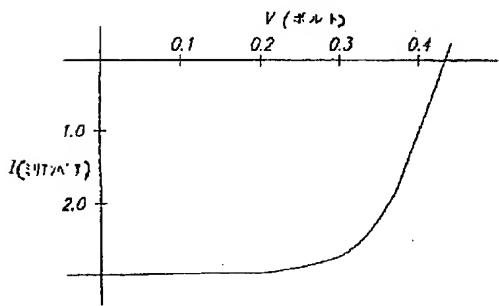
【図 14】



【図 11】



【図 13】



フロントページの続き

(72) 発明者 ブレント エム. バソル
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード 8635, インターナショナル ソー
ラー エレクトリック テクノロジー, イ
ンコーポレイテッド内

(72) 発明者 ビジャイ ケイ. カプール
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード 8635, インターナショナル ソー
ラー エレクトリック テクノロジー, イ
ンコーポレイテッド内

(72) 発明者 アービンド ティ. ハラニ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード 8635, インターナショナル ソー
ラー エレクトリック テクノロジー, イ
ンコーポレイテッド内

(72) 発明者 クライグ アール. レイドホルム
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード 8635, インターナショナル ソー
ラー エレクトリック テクノロジー, イ
ンコーポレイテッド内

(72) 発明者 ロバート エイ. ローエ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301,
イングルウッド, アビエイション ブール
バード 8635, インターナショナル ソー
ラー エレクトリック テクノロジー, イ
ンコーポレイテッド内